

# Dialog Search

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011387985 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1997-365892/199734

XRAM Acc No: C97-117406

## Novel cyclic episulphide compound - for manufacture of lightweight lenses with high refractive index

Patent Assignee: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC (MITN )

Inventor: AMAGAI A; HORIKOSHI H; OHASHI M; SHIMUTA M; TAKAHASHI K; TAKEUCHI M; UEMURA N; AMAGI A

Number of Countries: 005 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 785194	A1	19970723	EP 97100435	A	19970114	199734 B
JP 9255781	A	19970930	JP 976790	A	19970117	199749
US 5945504	A	19990831	US 97782720	A	19970113	199942

Priority Applications (No Type Date): JP 965797 A 19960117

Cited Patents: Jnl.Ref; GB 1252717; JP 381320

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 785194	A1	E	18	C07D-331/02	

Designated States (Regional): DE FR IT

JP 9255781	A	16	C08G-075/06
------------	---	----	-------------

US 5945504	A		C08G-075/08
------------	---	--	-------------

Abstract (Basic): EP 785194 A

An episulphide compound consists two or more moieties represented by formula (I) and having a cyclic skeleton. In (I), X = S or O; and the ratio of S to the total of S and O constituting a three membered ring is at least 50%.

Also claimed is an optical material obtainable by polymerising/curing the episulphide compound.

Preferably the cyclic skeleton is an alicyclic, aromatic skeleton or heterocyclic skeleton including a sulphur atom as a hetero-atom.

USE - The episulphide compound is useful in the production of lenses for spectacles.

ADVANTAGE - The optical material has high refractive index, is lighter than prior art material, and has thinner wall and reduced chromatic aberration.

Dwg.0/0

Title Terms: NOVEL; CYCLIC; EPISULPHIDE; COMPOUND; MANUFACTURE; LIGHT; LENS ; HIGH; REFRACT; INDEX

Derwent Class: A21; A41; A89; E13; P81

International Patent Class (Main): C07D-331/02; C08G-075/06; C08G-075/08

International Patent Class (Additional): C07D-409/14; C08G-059/00;

C08G-059/40; G02B-001/04; G02C-007/02

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-A; A05-J05; A12-L03; E07-A03B; E07-B02

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C316 F010 F012 F013 F015 F016 F017 F019 F021 F100 F199 F200 F250  
F299 G001 G002 G003 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G019 G020 G021  
G022 G029 G034 G035 G039 G040 G050 G100 G221 G553 G563 G599 H5 H592  
H594 H596 H598 H599 H9 K442 M111 M121 M126 M132 M142 M150 M210 M211  
M212 M213 M214 M215 M216 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M283  
M311 M312 M313 M314 M315 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342  
M373 M383 M391 M392 M393 M413 M510 M522 M523 M530 M531 M532 M540  
M541 M542 M710 M903 M904 Q110 9734-A5901-N 00012 00013 00267

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; H0022 H0011; G1570-R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69

# Dialog Search

D73 D83 F47 7A; G2017-R D01 F04 D13-R D23 D22 D43 F00 D73; P0464-R D01 D22 D42 F47; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073  
 \*002\* 018; H0022 H0011; G1570-R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A; G2017-R D01 F04 D18-R D23 D22 D73 D43 F00; P0464-R D01 D22 D42 F47; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073  
 \*003\* 018; H0022 H0011; G1570-R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 7A; G2017-R D01 F04 D22-R D23 D22 D73 D43 F00; P0464-R D01 D22 D42 F47; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073  
 \*004\* 018; ND01; Q9999 Q8264-R; Q9999 Q8300 Q8286 Q8264; B9999 B4444 B4240; B9999 B4842 B4831 B4740; B9999 B5243-R B4740; B9999 B4455 B4240

<02>

\*001\* 018; G2006-R D01 F00 D13-R D23 D22 D73 D41 D42 F47; P0055; P1467-R F00 D01; P0464-R D01 D22 D42 F47; H0260; H0000; H0011-R; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999 L2835  
 \*002\* 018; G2006-R D01 F00 D18-R D23 D22 D73 D42 D43 F47; P0055; P1467-R F00 D01; P0464-R D01 D22 D42 F47; H0260; H0000; H0011-R; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999 L2835  
 \*003\* 018; G2006-R D01 F00 D22-R D23 D22 D73 D42 D43 F47; P0055; P1467-R F00 D01; P0464-R D01 D22 D42 F47; H0260; H0000; H0011-R; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999 L2835  
 \*004\* 018; G2006-R D01 F00 D19 D18 D23 D22 D33 D73 D76 D43 D50 D92; P0055 ; P1467-R F00 D01; P0464-R D01 D22 D42 F47; H0260; H0000; H0011-R; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999 L2835  
 \*005\* 018; ND01; ND08; Q9999 Q8264-R; Q9999 Q8300 Q8286 Q8264; B9999 B4444 B4240; B9999 B4842 B4831 B4740; B9999 B5243-R B4740; B9999 B4455 B4240

<03>

\*001\* 018; G2006-R D01 F00 D13-R D23 D22 D73 D41 D42 F47; H0271  
 \*002\* 018; G2006-R D01 F00 D18-R D23 D22 D73 D42 D43 F47; H0271  
 \*003\* 018; G2006-R D01 F00 D22-R D23 D22 D73 D42 D43 F47; H0271  
 \*004\* 018; G2006-R D01 F00 D19 D18 D23 D22 D33 D73 D76 D43 D50 D92; H0271 ; L9999 L2471; L9999 L2175; L9999 L2835  
 \*005\* 018; ND08

<04>

\*001\* 018; G2017-R D01 F04 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D88; R00798 G1570 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83 F47 C1 7A; P0464-R D01 D22 D42 F47; H0022 H0011; L9999 L2528 L2506; L9999 L2835; L9999 L2175; L9999 L2391; L9999 L2835  
 \*002\* 018; R00235 G1832 D01 D50 D81 F68; H0226  
 \*003\* 018; R00247 D01 D11 D10 D50 D60 D82 F36 F35; C999 C102 C000; C999 C271

Ring Index Numbers: 00012; 00013; 00267

Generic Compound Numbers: 9734-A5901-N

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255781

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 75/06	NTW		C 0 8 G 75/06	NTW
59/00	NGZ		59/00	NGZ
G 0 2 B 1/04			G 0 2 B 1/04	
G 0 2 C 7/02			G 0 2 C 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平9-6790	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)1月17日	(72) 発明者	雨谷 章一 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-5797	(72) 発明者	紫牟田 正則 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
(32) 優先日	平8(1996)1月17日	(72) 発明者	植村 伸幸 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なエビスルフィド化合物

(57) 【要約】

【課題】 新規なエビスルフィド化合物及びそれを硬化重合した高い屈折率とアッペ数を有する光学材料を提供する。

【解決手段】 (1) 式で表される構造を2個以上有する化合物およびそれを重合して得られる光学材料。

【化1】



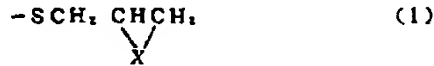
(1)

(式中、XはSまたはOを表し、このSの個数は3員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)式で表される構造を2個以上有すると共に、環状骨格を有するエビスルフィド化合物。

## 【化1】



(式中、XはSまたはOを表し、このSの個数は3員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

【請求項2】 環状骨格が、脂環族骨格である請求項1記載のエビスルフィド化合物。

【請求項3】 環状骨格が、芳香族骨格である請求項1記載のエビスルフィド化合物。

【請求項4】 環状骨格が、硫黄原子を異種原子とする複素環骨格である請求項1記載のエビスルフィド化合物。

【請求項5】 請求項1記載のエビスルフィド化合物を重合硬化してなる硬化樹脂。

【請求項6】 請求項1記載のエビスルフィド化合物を重合硬化してなる光学材料。

【請求項7】 エビスルフィド化合物が、環状骨格として脂環族骨格を有するものである請求項6記載の光学材料。

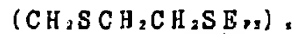
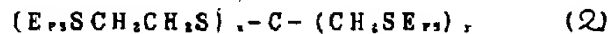
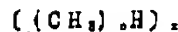
【請求項8】 エビスルフィド化合物が、環状骨格として芳香族骨格を有するものである請求項6記載の光学材料。

【請求項9】 エビスルフィド化合物が、環状骨格として硫黄原子を異種原子とする複素環骨格を有するものである請求項6記載の光学材料。

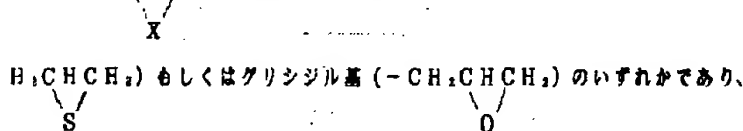
【請求項10】 請求項1記載のエビスルフィド化合物を重合硬化して光学材料を製造する方法。

【請求項11】 (2)式で表される分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物を重合硬化してなる硬化樹脂。

## 【化2】



(ここに、xは0~1の、yは0~4の、zは0~4の、uは0~1の、nは0~3の整数を表し、かつ、x+y+z+u=4の関係を満たす。さらにE<sub>x,y</sub>は、-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>基を表し、具体的にはβ-エピチオプロピル基(-C



このX中のSの個数はSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

【請求項12】 請求項11記載の(2)式で表される分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物を重合硬化してなる光学材料。

【請求項13】 請求項11記載の(2)式で表される分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物を重合硬化して光学材料を得る方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明のエビスルフィド化合物は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター等の光学材料、中でも、眼鏡用プラスチックレンズの原料として好適に使用される。

## 【0002】

【従来の技術】 プラスチック材料は軽量かつ靱性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特

に眼鏡レンズに近年多用されている。従来技術における初期の代表的なプラスチック材料は、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、該ビスアリルカーボネートとジアリルフタレート、各種メタクリレート類等の化合物を重合して得られるものであった。これらは、屈折率が1.5から1.55程度でありこのためレンズの肉厚が厚くなり、結果として軽量性が失われていた。このため、高屈折率を有する材料が望まれ、屈折率を1.6あるいはこれ以上とする種々の努力がこれまでになされてきた。既にクロル、ブロム原子を含むメタクリレート化合物の重合体、ブロム原子を含むヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物との反応により得られるウレタン構造を有する熱硬化型光学材料(特開昭58-164615号公報等)が提案されている。しかしながら、クロル、ブロム原子を含む化合物を用いた場合は比重が大と

なり、この場合も軽量性が損なわれる結果となった。このため、ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応により得られるチオウレタン構造を有する熱硬化型光学材料が特公平4-58489号公報、特開平5-148340号公報に提案されている。

【0003】またこれらのチオウレタンの原料となる新規なポリチオール化合物も種々提案されている。すなわち、特開平5-148340号公報には一分子中に硫黄原子を4個有する分岐型ポリチオール化合物が、特開平2-270859号公報には一分子中に硫黄原子を5個有する分岐型ポリチオール化合物が、特開平6-192250号公報には分子中にジチアン環構造を有するポリチオール化合物が提案されている。さらには、公知のアミン系エポキシ樹脂、フェノール系エポキシ樹脂、アルコール系エポキシ樹脂、不飽和化合物系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、ウレタン系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等エポキシ化合物のエポキシ基の一部または全部をエビスルフィド基に変換した化合物を用いたレンズ材料の製造方法が特開平3-81320号公報に提案されている。ポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物より得られる、チオウレタン樹脂レンズは、最大1.66程度の屈折率が可能となった。しかしながら、公知のエポキシ樹脂から誘導されるエビスルフィド化合物より得られるエビスルフィド樹脂レンズは屈折率1.6程度が限界であった。いずれにしても、これら従来技術の含硫黄化合物により、より薄い肉厚、軽量化の問題はある程度解決されたが、さらに高い屈折率が望ましいことは言うまでもない。一方、光学材料に要求されるもう一つの重要な性能として色収差が少ないことが挙げられる。色収差はアッペ数が高い程良好となるため高アッペ数材料が望まれる。すなわち、高屈折率と高アッペ数の同時実現も望まれている。しかしながら、一般に、アッペ数は屈折率の上昇に伴い低下する傾向を示し、従来のジエチレングリコールビスアリルカーボネートおよび、公知のエビスルフィド化合物さらにはポリチオール化合物とポリイソシアネート化合物等の従来技術の化合物を原料とするプラスチック材料では、屈折率1.5から1.55の場合アッペ数は約50から55が、屈折率1.60の場合40、屈折率1.66の場合32程度が限界であった。一方、耐熱性の改良に関しても、多官能化合物、架橋剤の使用による改良が種々

試みられてはいる。しかしながら、一般に、高屈折率発現のためには、原料硫黄化合物の分子量が大となり、このため架橋密度が低下する。また、さらに高アッペ数発現のためには、アルキル基含有量が増加し、このため原料化合物を構成する分子の剛直性が低下し、結果として、十分な耐熱性改良が得られていないのが現状である。

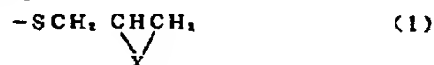
#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、薄い肉厚および低い色収差さらには高い耐熱性を同時に有する光学材料を見いだすことにある。従来技術により得られるポリチオール化合物とイソシアネート化合物により得られる硬化樹脂に代表される光学材料では、高屈折率化には限界があり、さらに、高屈折率化はアッペ数の低下をもたらす、以上の光学特性の改良は耐熱性の低下をきたし、このため、十分に高い屈折率とアッペ数のバランスが得られないことの三点にあった。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、(1)式で表される構造を2個以上有すると共に、環状骨格を有するエビスルフィド化合物および分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物により解決された。

#### 【化3】



(1)式で表される構造を2個以上有すると共に、環状骨格を有するエビスルフィド化合物は、具体的には、

(a)環状骨格が、脂環族骨格であるエビスルフィド化合物。

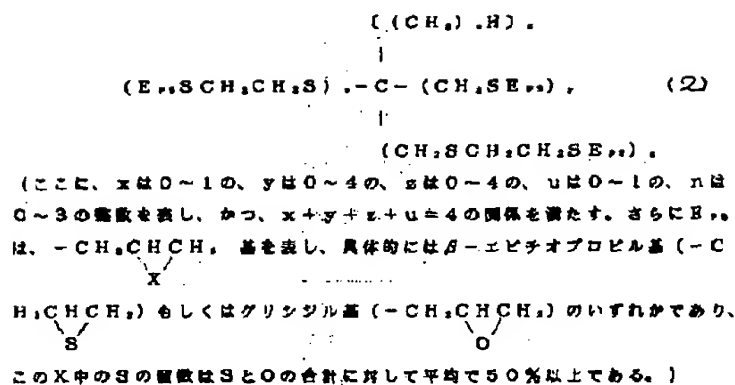
(b)環状骨格が、芳香族骨格であるエビスルフィド化合物。

(c)環状骨格が、硫黄原子を異種原子とする複素環骨格であるエビスルフィド化合物。

であり、さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、エーテル、スルフィン、ケトン、エステル等の結合を含んでも良い。

【0006】また、分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物は、具体的には(2)式で表される化合物である。

#### 【化4】



【0007】(a)の脂環族骨格を有するエビスルフィド化合物の好ましい具体例示としては、1, 3および1, 4-ビス(β-エチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1, 3および1, 4-ビス(β-エチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-エチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス(β-エチオプロピルチオ)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β-エチオプロピルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン等を挙げることが出来る。

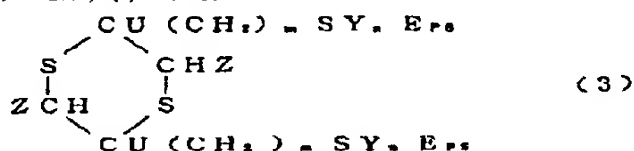
【0008】(b)の芳香族骨格を有するエビスルフィド化合物の好ましい具体例としては、1, 3および1, 4-ビス(β-エチオプロピルチオ)ベンゼン

1, 3および1, 4-ビス(β-エチオプロピルチオメチル)ベンゼン

ビス[4-(β-エチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β-エチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β-エチオプロピルチオ)フェニル]スルフィン、4, 4-ビス(β-エチオプロピルチオ)ビフェニル等を挙げることが出来る。

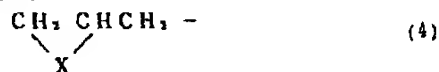
【0009】(c)の硫黄原子を異種原子とする複素環骨格を有するエビスルフィド化合物として、(3)式で表される構造を有するエビスルフィド化合物が挙げられる。

【化5】



(ここで、Epsは(4)式で表されるエチオプロピル基を表し、Yは-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)-を表し、Zは水素原子、炭素数1から5のアルキル基あるいは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SYnEpsを表し、Uは水素原子、炭素数1から5のアルキル基を表す。mは1から5の整数を表し、nは0から4の整数を表す)

【化6】



(ここに、XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

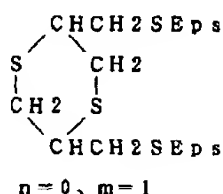
(3)式において、nは0から4の整数を表すが、好ましくは、0から3であり、より好ましくは、0から2であり、最も好ましくは0である。mは1から5の整数を表すが、好ましくは1から4、より好ましくは1から3、最も好ましくは1である。(4)式において、Xは

SまたはOを表すが、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上であり、好ましくは80~100%、より好ましくは90~100%、特に好ましくは95~100%である。最も好ましくは100%である。nが4より大きい場合重合硬化して得られる光学材料の耐熱性が低下し光学材料として使用に耐えなくなる。また、nが4以下の場合であっても耐熱性的には小さいほうが有利であり、材料の柔軟性からは大きい方が有利となる。mは4および5の場合、硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されず、さらに材料の耐熱性が低下する。mが1の場合、屈折率、耐熱性的には最も有利となる。(4)式において、X中のSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で80%以下、特に50%以下の場合、硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されず、化合物の反応性低下に伴い高温条件下での重合が必要となるため、材料に着色が生じる。本発明の化合物およびこれを重合硬化して得られる光学材料の性能は以上のように整数nとmおよびX中のSの

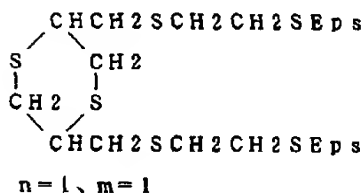
割合により決定される、しかしながら、好ましい具体例等は、整数 $n$ と $m$ を独立に上述の範囲にあてはめ決定されない。好ましい例としては、 $n=0\sim3$ の範囲でかつ $m=1\sim4$ の範囲である化合物が挙げられる。これらのなかでより好ましい例としては、 $n=0\sim2$ の範囲で、かつ $m=1\sim3$ の範囲の化合物が挙げられる。これらのなかで最も好ましい例としては、 $n=0$ で、かつ $m=1$ の化合物が挙げられる。また、 $U$ は $U$ は水素原子、炭素数1から5のアルキル基のいずれでもかまわないが、屈折率を高く保つためには水素原子が好ましい、 $Z$ もは水素原子、炭素数1から5のアルキル基あるいは、 $-(CH_2)_mSYnEps$ のいずれでもかまわないが、高耐熱性の観点からは架橋密度の高くなる $-(CH_2)_mSYnEps$ が望ましいが、材料の柔軟性とのバランスを考慮した場合水素原子が最も好ましい。

【0010】これらの中で具体例のいくつかを例示的に以下に実際に示す。すなわち以下の2、5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオエチルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオエチル)-1,4-ジチアン、2,3,5-トリ( $\beta$ -エビチオプロピルチオエチル)-1,4-ジチアン等を挙げることができる。

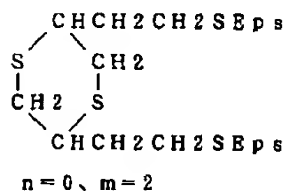
【化7】



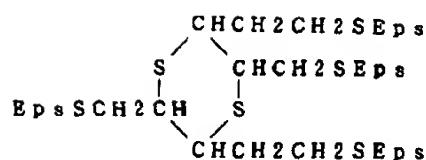
【化8】



【化9】



【化10】



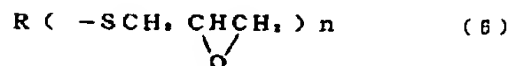
$n=0, m=1$ で、 $Z$ は $-(CH_2)_mSYnEps$

【0011】分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物の好ましい具体例としては、2-(2- $\beta$ -エビチオプロピルチオエチルチオ)-1,3-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)プロパン、1,2-ビス[(2- $\beta$ -エビチオプロピルチオエチル)チオ]-3-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)プロパン、テトラキス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)メタン、1,1,1-トリス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)プロパン等が挙げられる。

【0012】本発明の目的に叶うものであれば、本発明の硬化樹脂光学材料は(a)、(b)、(c)、分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物のいずれか単独でも、またこれらを混合共重合硬化したものであってもかまわない。

【0013】本発明に使用される、(1)式で表される構造を2個以上有すると共に、環状骨格を有するエビスルフィド化合物および分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物は、(a)、(b)、(c)、分岐アルキルスルフィド型エビスルフィド化合物に対応するメルカプト基を2個以上有する(5)式の化合物と、エビクロロヒドリンに代表されるエビハロヒドリンをアルカリ存在下で反応させて、(6)式で表されるエボキシ基を有する化合物を得、ついで、該エボキシ化合物を、チオシアン酸塩、チオ尿素、トリフェニルホスフィンルフィド、3-メチルベンゾチアゾール-2-チオン等のチア化剤と、好ましくはチオシアン酸塩、チオ尿素と反応させ製造される。

【化11】



〔(5)、(6)式においては、 $n$ は2以上の整数を表す。 $R$ は炭素数1から20の環状構造を有する化合物、分岐状のアルキル基を表し、これらは、スルフィド、エーテル、スルホン、エステル、ケトン等の結合を基内に含んでも良い。〕

【0014】(6)式で表されるエボキシ化合物の製法において、エビハロヒドリン化合物として好ましいものはエビクロロヒドリンである。また、エビハロヒドリン化合物は量論的には(5)式のメルカプタン化合物のメルカプト基数に対応するモル数を使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ

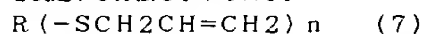
以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは量論～量論の5倍モル使用し反応する。より好ましくは量論～量論の2.5倍モルを使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、エビハロヒドリンあるいは

(5) 式のメルカプタン化合物あるいはメルカプタン化合物の金属塩のいずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等があげられる。反応は量論以上の塩基の存在下において容易に進行する。塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジアザビスクロウンデセン等の三級アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物等があげられるが、好ましいものは、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物であり、より好ましいものは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等である。反応温度は通常0～100℃で実施されるが、好ましくは0～60℃である。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが通常10時間以下が適当である。

【0015】(6) 式で表されるエポキシ化合物より本発明の新規なエビスルフィド化合物を製造する方法において、チア化剤としてチオシアン酸塩を使用する場合、好ましいチオシアン酸塩は、アルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、より好ましいものは、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウムである。また、チア化剤であるチオシアン酸塩、チオ尿素は量論的にはエポキシ化合物のエポキシ基数に対応するモル数を使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは量論～量論の5倍モル使用し反応する。より好ましくは量論～量論の2.5倍モルを使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、チオシアン酸塩あるいはチオ尿素さらには(6) 式のエポキシ化合物のいずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、メタノール、エタノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等があげられ、これらの併用使用、例えば、アルコール類と水の組み合わせ、エーテル類、ヒドロキシエーテル類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類とアルコール類の組み合わせ等は効果的な場合がある。また、反応液中に酸および酸無水物等を重合抑制剤として添加することは、反応成績を上げる面から有効な手段である。酸および酸無水物等の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、発煙硫酸、ホウ酸、ヒ酸、燐酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、蔞酸、酒石酸、プロピオ

ン酸、酪酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、無水硝酸、無水硫酸、酸化ホウ素、五酸化ヒ酸、五酸化燐、無水クロム酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、シリカゲル、シリカアルミナ、塩化アルミニウム等があげられ、これらのいくつかを併用することも可能である。添加量は通常反応液総量に対して0.001～10wt%の範囲で用いられるが、好ましくは0.01～1wt%である。反応温度は通常0～100℃で実施されるが、好ましくは20～70℃である。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが通常20時間以下が適当である。反応生成物は酸性水溶液を用いた洗浄によって、得られる化合物を安定性を向上せしめることが可能である。酸性水溶液に用いる酸の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸、ヒ酸、燐酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、蔞酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸等があげられる。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。これらの酸の水溶液は通常pH6以下で効果を現すが、より効果的な範囲はpH3から0の範囲である。

【0016】以上とは別の製法として、式(6)のエポキシ化合物に対応する式(7)の不飽和化合物を有機過酸、アルキルヒドロペルオキシド、過酸化水素等による酸化により製造し、これを上述の方法により式(1)で表される構造を2個以上有するエビスルフィド化合物を製造する方法も挙げられる。



〔(7) 式において、Xは、塩素あるいは臭素原子を表し、R、nは式(5)と同一の意味を有する〕

【0017】さらに、別法としては式(8)に示されるハロメルカプタン化合物より脱ハロゲン化水素反応により製造することも有力な方法である。ハロメルカプタンは、上述の不飽和化合物と塩化イオウ類から、容易に合成できることが知られている(例えば、F. Lautenschlaegerら、J. Org. Chem., 34, 396 (1969))。



〔(8) 式において、Xは、塩素あるいは臭素原子を表し、R、nは式(5)と同一の意味を有する〕

【0018】本発明の新規なエビスルフィド化合物は、硬化触媒存在下あるいは不存在下に、加熱重合し光学材料等に有利な硬化樹脂を製造することができる。硬化樹脂製造に好ましい方法は硬化触媒を使用する方法であり、硬化触媒はアミン類、フォスフィン類、鉍酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸等が使用される。具体例としては、

(1) エチルアミン、n-プロピルチオアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、t-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチル



アミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミステリルアミン、1, 2-ジメチルヘキシルアミン、3-ベンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級モノアミン；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1, 2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2, 2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-あるいは4-アミノピペリジン、2-あるいは4-アミノメチルピペリジン、2-あるいは4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、イソホレンジアミン、メンタレンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジン、o-, m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-あるいは2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トルエンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、4, 4'-ビス(o-トルイジン)、ジアニジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピ

ロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルピペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロピルピペラジン)、2, 6-ジアミノピリジン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン等の1級ポリアミン；ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2-, 3-, 4-ピコリン、2, 4-, 2, 6-, 3, 5-ルベチジン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級モノアミン；N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジ(4-ピペリジル)メタン、1, 2-ジ(4-ピペリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-iso-プロピルアミン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-iso-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリ-ペンチルアミン、トリ-3-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリドデシルアミン、トリラウリルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、モノシクロヘキシルジエチルアミン、N, N'-ジメチルヘキシル

アミン、N-メチルジヘキシルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリベンジルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N、N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、N、N-ジメチルアミノメチルフェノール、2-(N、N-ジメチルアミノメチル)フェノール、N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルタン等の3級モノアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N、N'-ジメチルピペラジン、N、N'-ビス((2-ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメチレンテトラミン、N、N、N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N、N、N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、2, 4, 6-トリス(N、N-ジメチルアミノメチル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ポリアミン；イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3, 3-ビス-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類；1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5, 6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7等のアミン類；以上に代表されるアミン系化合物。

(2) (1)のアミン類とハロゲン、鉱酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との4級アンモニウム塩。

(3) (1)のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(4) トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリisopropylフォスフィン、トリn-ブチルフォスフィン、トリn-ヘキシルフォスフィン、トリn-オクチルフォスフィン、トリシクロヘキ

シルホスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジメチルフェニルフォスフィン、ジエチルフェニルフォスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルフォスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類。

(5) 塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、炭酸等の鉱酸およびこれらの半エステル類。

(6) 3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。

(7) カルボン酸に代表される有機酸およびこれらの半エステル類。

等である。これらのなかで硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、フォスフィン類である。より好ましいものは、エビスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、フォスフィン類である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、ジエビスルフィド化合物1モルに対して通常0.0001モルから1.0モル使用する。

【0019】また、本発明の新規なエビスルフィド化合物はエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物さらには、エビスルフィド基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物と硬化重合して光学材料を製造することもできる。これらのエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物としては、エポキシ化合物、公知のエビスルフィド化合物、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、メルカプトカルボン酸、ポリメルカプタン、メルカプトアルコール、メルカプトフェノール、ポリフェノール、アミン類、アミド類等があげられる。一方、エビスルフィド基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するエポキシ化合物、エビスルフィド化合物、カルボン酸、カルボン酸無水物、メルカプトカルボン酸、メルカプタン類、フェノール類、アミン類、アミド類等があげられる。

【0020】以下にエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物の具体例を示す。

【0021】エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、

ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、ビスフェノールスルフィド、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-アロバンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールアロバン、トリメタクリレート、ペンタエリスリトール、1,3-および1,4-シクロヘキサジオール、1,3-および1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物等の多価アルコール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エポキシ化合物；アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソ、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の多価カルボン酸化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるグリシジルエステル系エポキシ化合物；エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、ビス（3-アミノプロピル）エーテル、1,2-ビス（3-アミノプロポキシ）エタン、1,3-ビス（3-アミノプロポキシ）-2,2'-ジメチルアロパン、1,2-、1,3-あるいは1,4-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1,4-ビスアミノプロピルピペラジン、m-、あるいはp-フェニレンジアミン、2,4-あるいは2,6-トリレンジアミン、m-、あるいはp-キシリレンジアミン、1,5-あるいは、2,6-ナフタレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス（4,4'-ジアミノジフェニル）アロパン等の一級ジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノプロパ

ン、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,5-ジアミノペンタン、N,N'-ジメチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N'-ジメチル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチル-1,2-ジアミノプロパン、N,N'-ジエチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N'-ジエチル-1,2-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,3-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジエチル-1,6-ジアミノヘキサン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、2,5-あるいは2,6-ジメチルビペラジン、ホモビペラジン、1,1-ジ（4-ビペリジル）-メタン、1,2-ジ（4-ビペリジル）-エタン、1,3-ジ（4-ビペリジル）-プロパン、1,4-ジ（4-ビペリジル）-ブタン等の二級ジアミンとエビハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキシ化合物；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ビニルシクロヘキサノオキサイド、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）-5,5-スピロ-3,4-エポキシシクロヘキサノ-メタジオキサ-ン、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）アジペート等の脂環式エポキシ化合物；シクロペンタジエンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキサノエポキシド等の不飽和化合物のエポキシ化により製造されるエポキシ化合物；上述の多価アルコール、フェノール化合物とジイソシアネートおよびグリシドール等から製造されるウレタン系エポキシ化合物等をあげることができる。

【0022】公知のエビスルフィド化合物の具体例としては、以上のエポキシ化合物のエポキシ基の一部あるいは全てをエビスルフィド化して得られるエビスルフィド化合物をあげることができる。

【0023】多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、ポリフェノール、アミン類、等の具体例としては上述のエポキシ化合物のところで説明したエビハロヒドリンと反応させる相手の原料として上述したものをあげることができる。

【0024】ポリメルカプタンとしては、具体的には、1,2-ジメルカプトエタン、1,3-ジメルカプトプロパン、1,4-ジメルカプトブタン、1,6-ジメルカプトヘキサン、ビス（2-メルカプトエチル）スルフィド、1,2-〔ビス（2-メルカプトエチルチオ）〕エタン等の直鎖状ジメルカプタン化合物；2-メルカプトメチル-1,3-ジメルカプトプロパン、2-メルカプトメチル-1,4-ジメルカプトブタン、2-（2-メルカプトエチルチオ）-1,3-ジメルカプトプロパン、1,2-ビス〔（2-メルカプトエチルチオ）〕-

3-メルカプトプロパン、1, 1, 1-トリス(メルカプトメチル)プロパン、テトラキスメルカプトメチルメタン等の分岐状脂肪族ポリメルカプタン化合物; エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジチオプロピオネート、1, 4-ブタンジオールジチオグリコレート、1, 4-ブタンジオールジチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス( $\beta$ -チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス( $\beta$ -チオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス( $\beta$ -チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス( $\beta$ -チオプロピオネート)等の含エステル脂肪族ポリメルカプタン化合物; 1, 4-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 3-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 4-ジメルカプトメチルシクロヘキサン、1, 3-ジメルカプトメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトエチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-1-チアン、2, 5-ジメルカプトエチル-1-チアン等脂肪族環状ジメルカプタン化合物等をあげることができる。メルカプトアルコールの具体例としては、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノール、1-メルカプト-2-プロパノール、4-メルカプト-1-ブタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプト-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1-メルカプトメチル-1, 1-ジメチロールプロパン、1, 1-ビス(メルカプトメチル)-1-メチロールプロパン、メルカプトメチルトリス(ヒドロキシメチル)メタン、ビス(メルカプトメチル)ビス(ヒドロキシメチル)メタン、トリス(メルカプトメチル)ヒドロキシメチルメタン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール等を挙げることができる。メルカプトフェノールの具体例としては、4-メルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトビフェニル等をあげることができる。メルカプトカルボン酸の具体例としては、チオグリコール酸、2-チオプロピオン酸、3-チオプロピオン酸、チオ乳酸、メルカプトコハク酸、チオリンゴ酸、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプト安息香酸、2-メルカプトニコチン酸、3, 3-ジチオイソ酪酸等をあげることができる。

【0025】また、以下にエビスルフィド基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物の代表的具体例を示す。不飽和基を有するエポキシ化合物としては、ビニルフェニルグリシジルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等をあげることができる。不飽和基を有するエビスルフィド化合物としては上記の不飽和基

を有するエポキシ化合物のエポキシ基をエビスルフィド化した化合物、例えば、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等をあげることができる。

【0026】不飽和基を有するカルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類をあげることができる。また、不飽和基を有するアミド類としては、以上の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類のアミドをあげることができる。

【0027】また、エビスルフィド基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物の好ましい具体例としてはエポキシ基あるいはエビスルフィド基を1個有する化合物をあげることができる。より具体的には、エチレンオキサイド、プロピレノオキサイド等のモノエポキシ化合物類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のグリシジルエステル類、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類あるいは、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド等のモノエビスルフィド化合物、上述のモノカルボン酸とチオグリシドール(1, 2-エビチオ-3-ヒドロキシプロパン)から誘導される構造を有するチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル(1, 2-エビチオプロピルオキシメタン)、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチオグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類をあげることができる。これらの中でより好ましいものはエビスルフィド基を1個有する化合物である。

【0028】本発明の新規な脂肪族環状エビスルフィド化合物のエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物さらには、エビスルフィド基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物とは、硬化重合触媒の存在下、硬化重合し硬化樹脂を製造することができる。硬化触媒は、前述のアミン類、ホスフィン類、酸類等が使用される。具体例としては、前述のものがここでも使用される。

【0029】さらに、不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオ

キシジカーボネート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、*ter*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*ter*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*ter*-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、*ter*-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*ter*-ブチルパーオキサイド等のパーオキサイド類；クメンヒドロパーオキサイド、*ter*-ブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類；2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物等の公知の熱重合触媒、ベンゾフェノン、ベンゾインベンゾインメチルエーテル等の公知の光重合触媒が挙げられる。これらのなかで好ましいものは、パーオキサイド類、ヒドロパーオキサイド類、アゾ系化合物であり、より好ましいものは、パーオキサイド類、アゾ系化合物であり、最も好ましいものは、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物である。またこれらは、全て混合使用することができる。ラジカル重合開始剤の配合量は、組成物の成分や硬化方法によって変化するので一概には決められないが、通常は組成物総量に対して0.01wt%~5.0wt%、好ましくは0.1wt%~2.0wt%の範囲である。

【0030】また、本発明の新規な脂肪族環状エビスルフィド化合物を重合硬化して硬化樹脂を得るに際し、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また公知の外部および/または内部離型剤を使用または添加して、得られる硬化材料の型からの離型性を向上せしめることも可能である。ここに言う内部離

型剤とは、フッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、燐酸エステル、酸性燐酸エステル、オキシアルキレン型酸性燐酸エステル、酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、オキシアルキレン型酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、パラフィン、ワックス、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アルコール、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物等があげられる。

【0031】本発明の新規な脂肪族環状エビスルフィド化合物を重合硬化して硬化樹脂を得るに際し、原料となる、エビスルフィド化合物さらには所望に応じて前述の硬化触媒、不飽和基を有するエビスルフィド基と反応可能な例えばグリシジルメタクリレート、チオグリシジルメタクリレート(グリシジルメタクリレートのエポキシ基をエビスルフィド化したもの)等を併用する場合、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合可能な単量体、さらには離型剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤混合後、次の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。即ち、混合後の原料をガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。硬化時間は0.1~100時間、通常1~48時間であり、硬化温度は-10~160℃、通常-10~140℃である。また、硬化終了後、材料を50から150℃の温度で10分から5時間程度アニール処理を行う事は、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じてハードコート、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、主原料であるジエビスルフィド化合物と所望により使用されるエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビスルフィド基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物さらには所望に応じて使用される、硬化触媒、ラジカル重合開始剤、さらには離型剤、安定剤等は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇を来し注型操作を困難にする等適当ではない。混合温度は-10℃から100℃程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は-10℃から50℃、さらにに好ましいのは、-5℃から30℃である。混合時間は、1分から5時間、好ましくは5分から2時間、さらに好ましくは5分から30分、最も好まし

いのは5分から15分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行う事は、後の注型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は0.1mmHgから700mmHg程度で行うが、好ましいのは10mmHgから300mmHgである。さらに、型に注入に際して、マイクロフィルター等で不純物等を濾過し除去することは本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。

#### 【0032】

【発明の効果】本発明の新規なエビスルフィド化合物により、従来技術の化合物を原料とする限り困難であった十分に高い屈折率と、良好な屈折率とアッペ数のバランスを有する樹脂光学材料が可能となった。すなわち本発明の新規な化合物により樹脂光学材料の軽量化、薄肉化および色収差の低減化が格段に進歩することとなった。また、本発明の新規な硬化樹脂材料は、耐熱性、強度にも優れ各種用途に使用できる。

#### 【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られた重合物の性能測定は以下の測定法で行った。

屈折率、アッペ数：アッペ屈折計を用い、25℃で測定した。

比重：電子比重計を用いて25℃で測定し、常法により補正した。

耐熱性：ビカット軟化点が120℃以上のものを○、1

元素分析値：	(分析値)	(計算値)
C	53.30%	53.46%
H	5.91%	5.77%
S	40.50%	40.78%

マススペクトル(EI)：M<sup>+</sup> 314 (理論分子量314)

赤外吸収スペクトル：620cm<sup>-1</sup> (エビスルフィド環の伸縮振動)

<sup>1</sup>H-NMR：7.2ppm (t, 1H)

7.0ppm (m, 3H)

3.6ppm (m, 2H)

3.1ppm (m, 2H)

3.0ppm (m, 2H)

2.7ppm (m, 2H)

2.6ppm (m, 2H)

2.2ppm (m, 2H)

元素分析値：	(分析値)	(計算値)
C	52.34%	52.45%
H	7.66%	7.55%
S	39.90%	40.01%

マススペクトル(EI)：M<sup>+</sup> 320 (理論分子量320)

20℃未満80℃以上のものを△、80℃未満のものを×とした。

強度：オートグラフを用いた3点曲げ試験測定において、歪が0.1以上のものを○、0.1未満0.05以上のものを△、0.05未満のものを×とした。

#### 【0034】実施例1

1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン170.3gとエピクロルヒドリン185.1gを液温で10℃まで冷却し、水酸化ナトリウム水溶液0.4gを水4mlに溶かした水溶液とメタノール40mlを加え、この温度で1時間攪拌した。その後、水酸化ナトリウム80.0gを水80mlに溶かした水溶液を、液温0～10℃前後に保ちながら滴下し、この温度で3時間攪拌した。反応混合物に水200mlを加え、トルエン300mlで抽出し、トルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、無色透明液体の1, 4-ビス(グリシジルチオメチル)ベンゼンを275.8g(理論量の97%)得た。次いで、攪拌器、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに、1, 4-ビス(グリシジルチオメチル)ベンゼン142.2gとチオ尿素304.2gと無水酢酸11.3gとさらに溶媒としてトルエン1Lおよびメタノール1Lを仕込み、30℃で9時間反応した。反応後トルエンで抽出し、1%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ、141.5gの生成物を得た。元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、生成物は1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼンと判明した(収率90%)。

さらに、本化合物100重量部に、N, N-ジエチルエタノールアミンを0.5重量部配合し、これを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で5時間重合硬化し、光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し、結果を表1に示した。

#### 【0035】実施例2

実施例1において、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの代わりに、1, 4-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサンを使用する以外は、実施例1を繰り返し、2, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサンを総収率80%で得た。

赤外吸収スペクトル：620cm<sup>-1</sup> (エビスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$ : 3.2-2.9 ppm (m, 10H)  
 2.7 ppm (m, 2H)  
 2.6 ppm (m, 2H)  
 2.2 ppm (m, 2H)  
 3.0 ppm (m, 2H)  
 1.9-0.9 ppm (m, 8H)  
 2.6 ppm (m, 2H)  
 2.2 ppm (m, 2H)

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	40.33%	40.41%
H	5.77%	5.65%
S	53.79%	53.94%

マスペクトル (EI):  $M^+$  356 (理論分子量356)

赤外吸収スペクトル:  $620\text{ cm}^{-1}$  (エビスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$ : 3.2-2.9 ppm (m, 14H)  
 2.7 ppm (m, 2H)  
 2.6 ppm (m, 2H)  
 2.2 ppm (m, 2H)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	43.55%	43.71%
H	6.39%	6.29%
S	49.81%	50.01%

マスペクトル (EI):  $M^+$  384 (理論分子量384)

赤外吸収スペクトル:  $620\text{ cm}^{-1}$  (エビスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$ : 3.2-2.9 ppm (m, 14H)  
 2.7 ppm (m, 2H)  
 2.6 ppm (m, 2H)  
 2.2 ppm (m, 2H)  
 2.0 ppm (m, 4H)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	40.19%	40.29%
H	6.05%	5.92%
S	43.70%	53.79%

マスペクトル (EI):  $M^+$  476 (理論分子量476)

赤外吸収スペクトル:  $620\text{ cm}^{-1}$  (エビスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$ : 3.2-2.8 ppm (m, 22H)  
 2.7 ppm (m, 2H)  
 2.6 ppm (m, 2H)  
 2.2 ppm (m, 2H)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	40.39%	40.50%

【0036】実施例3 (式(2)においてZ=H、U=H、m=1、n=0)

実施例1において、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの代わりに、2,5-ビス(メルカプトメチル)-1,4-ジチアンを使用する以外は、実施例1を繰り返し、2,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオメチル)-1,4-ジチアンを総収率82%で得た。

重を測定し結果を、表1に示した。

【0037】実施例4 (式(2)においてZ=H、U=H、m=2、n=0)

実施例1において1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの代わりに2,5-ビス(メルカプトエチル)-1,4-ジチアンを使用する以外は実施例1を繰り返し、2,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオエチル)-1,4-ジチアンを総収率85%で得た。

重を測定し結果を、表1に示した。

【0038】実施例5 (式(2)においてZ=H、U=H、m=1、n=1)

実施例1において1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの代わりに2,5-ビス(メルカプトエチルチオメチル)-1,4-ジチアンを使用する以外は実施例1を繰り返し、2,5-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルチオエチルチオメチル)-1,4-ジチアンを総収率87%で得た。

重を測定し結果を、表1に示した。

【0039】実施例6 (式(2)においてZ=CH<sub>2</sub>S Eps、U=H、m=1、n=0)

実施例1において1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの代わりに2,3,5,6-テトラキス(メルカプトメチル)-1,4-ジチアンを使用する以外は実施例1を繰り返し、2,3,5,6-テトラキス( $\beta$ -エピチオプロピルチオメチル)-1,4-ジチアンを総収率82%で得た。

H	5.55%	5.44%
S	53.99%	54.06%

マスペクトル(EI):  $M^{+}$  592 (理論分子量592)

赤外吸収スペクトル:  $620\text{ cm}^{-1}$  (エビスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$ : 3.3-2.9 ppm (m, 20H)  
2.7 ppm (m, 4H)  
2.6 ppm (m, 4H)  
2.2 ppm (m, 4H)

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	45.15%	40.34%
H	5.99%	5.80%
S	53.69%	53.85%

マスペクトル(EI):  $M^{+}$  416 (理論分子量416)

赤外吸収スペクトル:  $620\text{ cm}^{-1}$  (エビスルフィド環の伸縮振動)

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

#### 【0041】比較例1

実施例1において、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの代わりに2, 5-ビス(ヒドロキシメチル)-1, 4-ジオキサンを使用する以外は実施例1を繰り返す。2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-1, 4-ジオキサンを総収率52%で得た。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

#### 【0042】比較例2

実施例1において、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの代わりに2, 5-ビス(ヒドロキシエチルオキシメチル)-1, 4-ジオキサンを使用する以外は実施例1を繰り返す。2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシエチルオキシメチル)-1, 4-ジオキサンを総収率55%で得た。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を、表1に示した。

#### 【0040】実施例7

実施例1において、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼンの代わりに2-(2-メルカプトエチルチオ)-1, 3-ジメルカプトプロパンを使用する以外は実施例1を繰り返す。2-(2- $\beta$ -エビチオプロピルチオ)プロパンを総収率85%で得た。

た。

#### 【0043】比較例3

実施例1において、1, 4-ビス(グリシジルチオメチル)ベンゼン162.3グラムに対してチオ尿素を50グラム使用する以外は実施例1を繰り返す。得られた生成物は、NMRスペクトルより式(1)の $Z=H$ 、 $U=H$ 、 $m=1$ 、 $n=0$ であり、式(2)のX中のSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で30%であった。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を表1に示した。

#### 【0044】比較例4

1, 8-ジメルカプト-4-メルカプトメチル-3, 6-ジチアオクタン48重量部とメタキシリレンジイソシアネート52重量部の混合物に硬化触媒としてジブチルスズクロライドを混合物100重量部に対して0.1重量部配合後、均一液とし、さらに10mmHgの減圧下十分に脱気を行った。ついでモールドに注入後、オープン中で80℃、20時間重合硬化した。得られた材料の屈折率、アッペ数および比重を測定し結果を表1に示した。

#### 【0045】

【表1】



(表1)

	化合物	n <sub>D</sub>	ν <sub>max</sub>	耐熱性	強度
実施例1	1,4-ビス(β-エチチオプロピルチオ)ベンゼン	1.67	34	○	○
実施例2	1,4-ビス(β-エチチオプロピルチオ)シクロヘキサン	1.66	40	○	○
実施例3	2,5-ビス(β-エチチオプロピルチオ)メチル-1,4-ジチン	1.70	36	○	○
実施例4	2,5-ビス(β-エチチオプロピルチオ)メチル-1,4-ジチン	1.69	37	○	○
実施例5	2,5-ビス(β-エチチオプロピルチオ)メチル-1,4-ジチン	1.70	36	○	○
実施例6	2,3,5,6-テトラキス(β-エチチオプロピルチオ)メチル-1,4-ジチン	1.70	36	○	○
実施例7	2-(2-β-エチチオプロピルチオ)-1,3-ビス(β-エチチオプロピルチオ)ブタン	1.69	36	○	○

【0046】

【表2】

(表1)の続き

	化合物	n <sub>o</sub>	n <sub>c</sub>	耐熱性	強度
比較例 1	2,5-ビス(β-エチルチオフェニル)メチル-1,4-ジエチン	1.57	45	×	×
比較例 2	2,5-ビス(β-エチルチオフェニル)エチル-1,4-ジエチン	1.58	46	×	×
比較例 3	式(1)のl=E, O=H, m=1, n=0であり、式(2)のX中のSの個数がSとOの合計に対し平均で30%	1.63	42	△	△
比較例 4	1,8-ジ(メチル-3,6-ジエチン)メチル-4-メチル-2,5-ジエチン-1,4-ジエチン γイソブチル-1=48/52	1.66	32	×	○

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 基晴  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 堀越 裕  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 高橋 健一  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 大橋 稔  
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内